Über

p-Trianisyl- und p-Triphenetylarsin

und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Hans Hilbenz

aus Alt-Rehse.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in steter Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0028

Einleitung.

Das erste tertiäre Arsin, das Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ wurde von A. Michaelis und La Coste[1] erhalten und zwar indem sie Monophenylarsenoxyd auf 180° bis 200° erhitzten; hierbei entsteht Triphenylarsin und arsenige Säure:

$$3\,C_6H_5As{=}O = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Eine allgemein anwendbare Methode, vermittelst welcher sowohl tertiäre Arsine, als auch Phosphine und Stibine tertiärer Constitution leicht dargestellt werden können, ist von A. Michaelis angegeben. Dieser fand, dass Arsentrichlorid und Brombenzol bezw. halogenierte Benzolwasserstoffe mit metallischem Natrium reagieren, wobei die Halogene sich mit dem Natrium verbinden, während die Benzolkohlenwasserstoffreste an das Arsen treten.

Erhitzt man die tertiären Verbindungen des Arsens mit Arsentrichlorid im Überschuss im Druckrohr längere Zeit, so setzen sie sich glatt in die Monoverbindungen um. Diese wurden schon früher nach einer anderen Methode durch Erhitzen von Arsentrichlorid mit Quecksilberdiphenyl dargestellt.

[1] Ann. 201, 191.

Das Monophenylarsenchlorür $(C_6H_5)AsCl_2$ ergab sich als ein sehr reaktionsfähiger Körper insofern, als in ihm das Arsen lebhaft aus seinem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen überzugehen bestrebt war. Es nahm leicht Halogen auf und vertauschte dieses wieder gegen O und S.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Phenylarsenoxyd resultierte das Oxychlorid[1] $(C_6H_5)AsOCl_2$. Aus dieser Verbindung oder aus dem Tetrachlorid $(C_6H_5)AsCl_4$, welches durch Addition von Chlor zum Chlorür erhalten wurde, konnte durch Behandeln mit Wasser die Phenylarsinsäure $(C_6H_5)AsO(OH)_2$ erhalten werden.

Auch gemischte tertiäre Arsine wurden erhalten, wenn man Zinkalkyle auf Phenylarsenchlorür einwirken liess.

Eine nochmalige Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Phenylarsenchlorür liess A. Michaelis das Diphenylarsinchlorür[2] finden, welches von ihm in Gemeinschaft mit La Coste später näher untersucht worden ist.

A. Michaelis und La Coste gelang es ferner, das Diphenylarsintrichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$, die Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, sowie auch noch andere tertiäre Arsine darzustellen, auf deren nähere Untersuchung A. Michaelis und Link[3] eingingen.

Analog den Monophenylarsenverbindungen verhielten sich die ebenfalls von A. Michaelis und La Coste dargestellten p-Monotolylarsine[4].

Die Tolylarsinsäure $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\AsO(OH)_2\end{cases}$ erhielten sie durch Zersetzung des Tetrachlorides mit Wasser, welch letzteres durch Addition von Chlor zum Chlorür dargestellt war.

Eine den Azoverbindungen entsprechende Arsen-

---

[1] Ber. X 622.
[2] Ber. VIII 1566.
[3] Ann. chem. 207, 193.
[4] Ber. Jahrg. 1878; 1889.

verbindung erhielten A. Michaelis und C. Schulte[1] durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf das Monophenylarsenoxyd

$$C_6H_5As=AsC_6H_5.$$

Auch die tertiären Arsine erwiesen sich als sehr reaktionsfähige Körper. So addiert das Triphenylarsin leicht Chlor, indem es in das Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ übergeht. Durch Behandeln mit Alkalien wurde das Hydroxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, mit Schwefelwasserstoff das Sulfid $(C_6H_5)_3As=S$ gewonnen.

Das Trinitrophenylarsinoxyd $[C_6H_4(NO_2)]_3As=O$ erhielt B. Philips[2] durch Nitrieren des Triphenylarsinhydroxydes; dieses Nitroprodukt liess sich zu Triamidophenylarsin $[C_6H_4(NH_2)]_3As$ reduzieren.

Von diesem Amidokörper gelang es, eine Acetylverbindung darzustellen:

$$(C_6H_4NHCOCH_3)_3As.$$

Das Tritolylarsin $(C_6H_4CH_3)_3As$ wurde von La Coste[3] erhalten und untersucht, indessen gab nur die Paraverbindung zur Untersuchung genügende Ausbeute. Arsoniumverbindungen dieses Körpers konnte La Coste nicht bekommen, dieselben wurden vielmehr erst von A. Michaelis und Hosseus[4] dargestellt und untersucht.

Anisyl- und Phenetylgruppen mit dem Arsen zu erhalten, gelang A. Michaelis und L. Weitz[5]. Zuerst erhielten sie nach der vorbeschriebenen Synthese von A. Michaelis das Trianisylarsin $(C_6H_4OCH_3)_3As$. Aus dieser Verbindung entstand durch Abspaltung eines Anisylrestes mit Jodwasserstoffsäure die Diverbindung

[1] Ber. XV. 1354.
[2] Ber. XIX. 1031.
[3] Ann. chem. 208, 26.
[4] Jnaug.-Dissert. Rostock 1892.
[5] Ber. XX. 51.

$(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$. Durch Einschliessen des Trianisylarsines mit viel Arsentrichlorid im Druckrohr konnte die Monoverbindung $(C_6H_4OCH_3)AsCl_2$ dargestellt werden.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Monoanisylarsenchlorür erhielten A. Michaelis und L. Weitz das Tetrachlorid und aus diesem durch Behandeln mit Wasser die Monoanisylarsinsäure $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\AsO(OH)_2\end{matrix}$.

Auf eine nähere Untersuchung des Triphenetylarsines $(C_6H_4OC_2H_5)_3As$ gingen sie nicht ein.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm ich es, die Untersuchung des p-Trianisyl- und p-Triphenetylarsines und einiger ihrer Derivate, sowie der den vorbeschriebenen p-Anisylarsenverbindungen entsprechenden Verbindungen des p-Triphenetylarsines vorzunehmen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Trianisylarsin.

$$\begin{array}{l} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{array} \Big\rangle As.$$

Das p-Trianisylarsin stellte ich gemäss dem von A. Michaelis und L. Weitz[1] angegebenen Verfahren aus p-Bromanisol, Arsentrichlorid und metallischem Natrium dar.

Das hierzu erforderliche p-Bromanisol wurde leicht erhalten, indem 200 g Anisol mit 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst wurden, diese Lösung mit Wasser überschichtet, um die sich bildende Bromwasserstoffsäure aufzunehmen, und dann die berechnete Menge Brom unter Umschütteln zugegeben wurde. Bei dieser Operation trat starke Wärmeentwickelung ein, weshalb gut gekühlt werden musste. Das p-Bromanisol erhielt ich aus obiger Lösung durch fraktionierte Destillation. Es ging konstant bei 220°—225° über und stellte eine leicht bewegliche, absolut klare, ölige Flüssigkeit dar.

Das p-Trianisylarsin erhielt ich gleichfalls nach dem angegebenen Verfahren ohne erhebliche Änderungen. Zu einer Mischung von 50 g p-Bromanisol und 30 g Arsen-

---

[1] Ber. XX, 51.

trichlorid, welche mit ihrem vierfachen Volumen Äther versetzt waren, fügte ich 20 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium. Der Versuch, die Reaktion ohne Essigester, welcher die Ausbeute verringerte, einzuleiten, gelang nicht. Je nach der angewendeten Menge von Essigester nahm die harzige Masse, mit welcher das Trianisylarsin in der Benzolauskochung verunreinigt war, zu. Es war also zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute wertvoll, so wenig wie möglich Essigester anzuwenden. Ich fand, dass 1—1,5 g genügend waren zum Einleiten der Reaktion, wenn dem Zusatze ein mehrstündiges Kochen vorangegangen war.

Die beste Ausbeute wurde erhalten durch möglichst langes Ausdehnen der Reaktion. Da dieselbe, wenn sie einmal begonnen, sich sehr schnell äusserst lebhaft entwickelte, so musste dieselbe durch Abkühlen mit Wasser anfangs gemässigt werden. Nach 10—12 stündiger genauer Regulierung verlief die Einwirkung des Natriums regelmässig, nach circa 24 Stunden war dieselbe vollendet. Man konnte schon nach einigen Stunden die Ausscheidung von Trianisylarsin in kleinen Krystallen an der Gefässwand des Kolbens bemerken.

Nach wiederholten anderen Versuchen erhielt ich auf oben beschriebene Art die grösste Ausbeute, nämlich 18 g Trianisylarsin von 50 g p-Bromanisol; Michaelis und Weitz geben dieselbe auf 15 g an.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Rückstand von der ätherischen Flüssigkeit getrennt, mit trockenem Äther gewaschen, auf ein Sieb gebracht und durchgerieben, um etwaige Natriumreste zu entfernen. Das abgesiebte Pulver wurde nach und nach in Wasser eingetragen, um die gebildeten Brom- und Chlorsalze wegzunehmen.

Der braune, im Wasser suspendierte Rückstand wurde dann abgesaugt und wiederholt mit Wasser nachgewaschen, bis keine Halogenreaktion im Waschwasser

nachgewiesen werden konnte. Hierauf wurde mit Alkohol und schliesslich mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Nachdem der Rückstand getrocknet war, wurde er mit heissem Benzol ausgezogen. Im Benzolfiltrat schied sich das Trianisylarsin in weissen Krystallen ab. Aus einem Gemisch aus Alkohol und Benzol erhielt ich es gleichfalls, wie angegeben, absolut rein in kleinen harten, weissen Krystallen.

Der Schmelzpunkt lag bei 156 °.

Aus dem ätherischen Filtrat erhielt ich nach dem Abdestillieren des Äthers neben einer harzigen, dunklen Masse noch etwas Trianisylarsin, welches, nachdem es hiervon durch Auswaschen mit Äther getrennt war, gleichfalls rein, wie oben erwähnt, erhalten werden konnte.

Das Trianisylarsin löste sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, in Äther und Wasser war es unlöslich.

Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,C_6H_4OCH_3Br + AsCl_3 + 6\,Na =$$
$$As(C_6H_4OCH_3)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Analyse:

0,1750 g angewendeter Substanz lieferten:

$CO_2 = 0{,}4073$ g,

$H_2O = 0{,}0838$ g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 63,48 %	C = 63,63 %
H = 5,32 %.	H = 5,3 %.

Bei der Arsenbestimmung ergaben 0,1904 g angewendete Substanz:

$Mg_2As_2O_7 = 0{,}0737$ g.

Gefunden:	Berechnet:
As = 18,64 %.	As = 18,93 %.

Trianisylarsindichlorid.

$$(C_6H_4OCH_3)_3As<\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}$$

Das Dichlorid versuchte ich zunächst darzustellen, indem ich gewaschenes Chlorgas über das Trianisylarsin leitete; indessen trat selbst nach längerer Zeit bei energischer Chlorentwickelung keine andere Einwirkung ein, als dass das Trianisylarsin sich grün färbte. Wandte ich jedoch gelinde Erwärmung an, so wurde der Körper heftig angegriffen und zerfloss ziemlich schnell zu einer rotgelben Masse, welche nach dem Erkalten glasig erstarrte, ohne aber zu krystallisieren. Das Dichlorid konnte in Chloroform leicht gelöst werden. Aus dieser Lösung wurde es jedoch, trotz wiederholter Versuche, nicht krystallinisch erhalten. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum hinterblieb immer ein dickflüssiger, gelber, harziger Körper. Alkoholische Lösungen lieferten dasselbe negative Resultat. In Äther erwies sich das Trianisylarsindichlorid unlöslich. Beim Erwärmen mit Äther zeigte sich eine milchige Trübung der überstehenden ätherischen Flüssigkeit.

Trianisylarsindibromid.

$$(C_6H_4OCH_3)_3As<\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}$$

Das Dibromid erhielt ich, indem ich zu einer Lösung von Trianisylarsin in Chloroform die berechnete Brommenge hinzufügte. Nach Verdunsten des Chloroforms im Vacuum hinterblieb ein der Chlorverbindung durchaus ähnlicher Körper von braungelber Farbe. Diesen dickflüssigen, harzigen Körper konnte ich ebenfalls auf keine Weise krystallinisch bekommen.

Das Dibromid konnte auch erhalten werden durch

Einwirkung von Bromdämpfen auf das Trianisylarsin, jedoch war auch zum Eintritt der Reaktion gelindes Erwärmen erforderlich; in der Kälte fand, wie beim Dichlorid, keine Addition statt. In Alkohol war das Trianisylarsindibromid löslich, in Äther jedoch nicht. Beim Erwärmen trübte sich der Äther, ohne dass indessen Lösung eintrat.

Nach einigen Wochen zeigte das Dibromid, welches ich in verdeckter Schale ausserhalb des Exsikkators aufbewahrt hatte, Krystallisationsanfänge. Ich versuchte, den Körper durch wiederholtes Auswaschen mit Äther zu reinigen und analysierte denselben.

Indessen ergab die Analyse nur einen ganz geringen Bromgehalt, der weit unter dem eines Oxybromides lag. Mithin war eine Zersetzung des Dibromides durch die Feuchtigkeit der Luft eingetreten. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 90 °. Es schien nicht uninteressant, auf die nähere Untersuchung dieses Körpers einzugehen.

Derselbe löste sich in Alkohol, Chloroform und Wasser, aus welchem er in feinen Nadeln krystallisierte; in Äther war er unlöslich. Der Schmelzpunkt des aus Wasser umkrystallisirten Körpers lag bei 95 °. Diese Verbindung hatte alle Eigenschaften des später dargestellten Oxydes.

Das Dibromid war also nach und nach durch die Feuchtigkeit der Luft in das Oxyd nach folgender Gleichung übergegangen:

$$(C_6H_4OCH_3)_3As<\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + H_2O =$$

$$(C_6H_4OCH_3)_3As=O + 2HBr.$$

Die Verbrennung lieferte dementsprechende Resultate.

Analyse:

0,1304 g angewendete Substanz lieferten:

$CO_2 = 0{,}2913$

$H_2O = 0{,}0628.$

Gefunden:	Berechnet:
C = 60,92 %	C = 61,16 %
H = 5,35 %.	H = 5,09 %.

Trianisylarsinoxyd.

$(C_6H_4OCH_3)_3As=O$.

Dasselbe bildet sich, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Wasser auf das Dibromid. Zu seiner Darstellung liess ich auf das Dibromid, oder besser auf das Dichlorid alkoholisches Kali einwirken. Ich verfuhr dabei in folgender Weise: Zunächst wurde das Dichlorid in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Kalilauge im Überschuss versetzt; hierbei verschwand die gelbe Farbe der Dichloridlösung. Nachdem kurze Zeit auf dem Dampfbade erhitzt war, trug ich die Flüssigkeit in Wasser ein. Hierbei trat Trübung ein; nach 12stündigem Stehen schieden sich lange weisse Krystallnadeln des Oxydes ab, welche durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wurden. Ein Teil des Oxydes schied sich aus der wässerigen Lösung schon nach wenig Stunden als gelbliches Öl am Boden des Gefässes ab; dieses Öl wurde später fest und konnte auch aus Wasser krystallinisch erhalten werden. Das Trianisylarsinoxyd war in Äther unlöslich, löste sich aber leicht in Alkohol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Analyse:

0,2031 g angewendete Substanz lieferten

$CO_2 = 0{,}4525$ g

$H_2O = 0{,}0966$ g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 60,75 %,	C = 61,16 %
H = 5,28 %,	H = 5,09 %.

Das p-Trianisylarsin bildet also kein Hydroxyd, wie z. B. das Triphenylarsin es thut, welches von A. Michaelis und La Coste erhalten wurde; ebenso

bildet auch das p-Tritolylarsin, welches von Hosseus[1] untersucht ist, ein Hydroxyd. Indessen scheint die Anwesenheit negativer Gruppen auf die Bildung eines Oxydes von Einfluss; A. Michaelis und Philips[2] stellten aus dem Trinitrophenylarsin ebenfalls das Oxyd $[C_6H_4(NO_2)]_3As{=}O$ dar.

Der sonst gewöhnlichen Bildung des Hydroxydes widersprechende Resultate fand Eisenlohr[3] bei der Untersuchung des m-Tritolylarsines.

Versuche zur Darstellung des Trianisylarsinsulfides.

Das Sulfid versuchte ich zunächst auf direktem Wege darzustellen, indem ich die berechnete Menge Schwefel, welcher fein zerrieben war, mit Trianisylarsin in Schwefelkohlenstofflösung am Rückflusskühler längere Zeit kochte. Die sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisiert, ergaben aber bei der Untersuchung das Ausgangsprodukt mit Spuren von anhaftendem Schwefel.

Da auf diese Weise eine Addition nicht vor sich gegangen war, so versuchte ich dieselbe zu bewerkstelligen, indem ich die Lösung des Trianisylarsindichlorides in absolutem Alkohol mit alkoholischer Kalilauge im Überschuss versetzte und in dieses Gemisch Schwefelwasserstoff einleitete. Hierauf wurde längere Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Nachdem von dem reichlich abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert war, wurde die Lösung eingedampft und das noch vorhandene Chlorkalium mit Wasser entfernt. Den in

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.
[2] Ber. XIX. 1031.
[3] Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

Wasser unlöslichen Teil krystallisierte ich aus absolutem Alkohol um.

Es zeigte sich jedoch, dass auch auf diesem Wege kein Sulfid entstanden, sondern Trianisylarsin zurückgebildet war.

Schliesslich versuchte ich noch, das Sulfid zu erhalten, indem ich direkt in die Lösung des Oxydes Schwefelwasserstoff einleitete. Die Lösung trübte sich nach einiger Zeit und schied später einen harzigen, schmutziggelben Körper ab, welcher indessen keine Schwefelreaktion zeigte.

Durch das Vorhandensein der negativen Gruppen im Trianisylarsin muss es bedingt sein, dass die Schwefelverbindung trotz dieser wiederholten Versuche nicht erhalten werden konnte. — Das von A. Michaelis und Hosseus[1] z. B. untersuchte p-Tritolylarsin addierte Schwefel leicht, ebenfalls auch das m-Tritolylarsin, welches von A. Michaelis und Eisenlohr[2] untersucht worden ist.

Arsoniumverbindungen.

Arsoniumverbindungen tertiärer Arsine darzustellen, versuchte zuerst La Coste[3], indem er Jodmethyl mit Triphenylarsin im Rohr auf 100° erhitzte. Da diese Methode negative Resultate ergab, so unterliess La Coste, in der Meinung, die tertiären Arsine seien nicht fähig, Arsoniumverbindungen einzugehen, weitere Versuche zur Darstellung. Diese Verbindungen erhielt erst A. Michaelis

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.
[2] Inaug.-Dissert. Rostock 1893.
[3] Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.

mit von Gimborn[1] durch Kochen von Triphenylarsin mit Jodmethyl oder Jodäthyl am Rückflusskühler.

Trianisylmethylarsoniumjodid.

$$(C_6H_4OCH_3)_3\ As{<}^{CH_3}_{J.}$$

In einem Kölbchen wurde das p-Trianisylarsin mit Jodmethyl in ziemlich grossem Überschuss auf einer Asbestpatte am Rückflusskühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war, was nach ungefähr einer Stunde erfolgte. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein Krystallbrei ab, von welchem das überschüssige Jodmethyl abgesogen wurde. Den Rückstand wusch ich dann wiederholt mit Äther, worin das Trianisylmethylarsoniumjodid unlöslich war. In Alkohol und Wasser war es löslich und schied sich aus letzterem rein in schönen weissen Nadeln ab, welche an der Luft sich gelb färbten. Auch löste sich der Körper, wenn auch trübe, so doch vollständig in Chloroform auf.

Diese Eigenschaft ist deshalb besonders bemerkenswert, als sie bei andern Arsoniumverbindungen nicht beobachtet wurde.

Der Schmelzpunkt wurde bei 198° gefunden.

Analyse:

0,2891 g angewendete Substanz ergaben

$AgJ = 0{,}1250$ g

Gefunden:	Berechnet:
J = 23,35 %.	J = 23,60 %.

Trianisylmethylarsoniumhydroxyd.

$$(C_6H_4OCH_3)_3\ As{<}^{CH_3}_{OH.}$$

Dasselbe wurde aus dem Trianisylmethylarsoniumjodid

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1892.

dargestellt, indem es in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd andauernd gekocht wurde, wodurch Abspaltung des Halogens, unter Eintritt der OH-Gruppe, bewirkt wurde. Der Prozess geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(C_6H_4OCH_3)_3\,As{<}\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + Ag\,OH =$$

$$(C_6H_4OCH_3)_3\,As{<}\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} + Ag\,J.$$

Nachdem die wässerige Lösung des gebildeten Trianisylmethylarsoniumhydroxydes vom überschüssigen Silberoxyd und vom Jodsilber getrennt war, wurde dieselbe eingedampft. Das Hydroxyd hinterblieb als syrupöser, grünlicher Körper stark basischer Natur, welcher nicht krystallisierte.

Trianisylmethylarsoniumchlorid.

$$(C_6H_4OCH_3)_3\,As{<}\begin{matrix}CH_3\\Cl.\end{matrix}$$

Das Chlorid des Trianisylmethylarsoniumhydroxydes wurde erhalten, indem ich das Hydroxyd in wässeriger Lösung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion behandelte. Aus der Lösung hinterblieb nach dem Eindampfen das Chlorid als gelblich, grüner, harziger Körper, welcher ebenfalls nicht krystallisierte. Derselbe war in Alkohol und Wasser leicht löslich. Die Zusammensetzung des Hydroxydes, sowie des Chlorides wurde aus der Platindoppelsalzanalyse festgestellt.

Platindoppelsalz.

$$2\,[As\,(C_6H_4OCH_3)_3\,CH_3\,Cl]\,Pt\,Cl_4.$$

Setzte man zur wässerigen Lösung des Trianisylmethylarsoniumchlorides eine Lösung von Platinchlorid tropfenweise zu, so fiel das Platindoppelsalz als gelber, amorpher Körper aus; derselbe wurde sorgfältig mit

Wasser gewaschen und dann in heissem, verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung kleine goldgelbe Nadeln des Platindoppelsalzes aus, welche in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich waren.

Analyse:

0,2722 g angewendete Substanz lieferten
Pt = 0,0435 g.

Gefunden:	Berechnet:
Pt = 15,98 %	Pt = 15,78 %

Versuche zur Darstellung des Trianisyläthylarsoniumjodides.

Die Verbindung versuchte ich analog der Darstellung des Trianisylmethylarsoniumjodides zu bekommen, indem ich Trianisylarsin mit Jodäthyl im Überschuss am Rückflusskühler lange Zeit kochte. Das Trianisylarsin löste sich weit schwerer in Jodäthyl, als in Jodmethyl; eine vollständige Lösung trat erst nach dreistündigem Kochen ein. Noch bei ziemlich hoher Temperatur schied sich der grösste Teil krystallinisch ab. Nach dem Entfernen des Jodäthyls wusch ich wiederholt mit Äther nach. — Es zeigte sich jedoch, dass eine Addition nicht stattgefunden hatte, da Jod, selbst nicht in Spuren, nachgewiesen werden konnte, auch war der Schmelzpunkt der des Trianisylarsines geblieben.

Ich versuchte nun, das Jodäthyl durch Einschliessen mit Trianisylarsin im Druckrohr wirken zu lassen. Es gelang jedoch nicht nach 24 stündigem Erhitzen im Wasserbade, die gewünschte Verbindung zu bekommen, vielmehr erhielt ich das Ausgangsmaterial zurück.

Das Produkt einer Erhitzung auf 110° im Schiessrohr ergab eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit.

Beim Verdunsten des Jodäthyl hinterblieb eine harzige Masse, welche mit Wasser ausgekocht wurde;

es gelang jedoch nicht, einen krystallinischen Körper zu erhalten.

Dass Jodäthyl sich an das Trianisylarsin nicht addiert, ist wahrscheinlich der Wirkung der negativen Gruppen zuzuschreiben. Deshalb gelang auch die versuchte Addition von Benzylchlorid nicht. Sowohl Benzyl- als auch Methyl-, Isopropyl- und Propylarsoniumjodide sind verschiedentlich von A. Michaelis und seinen Schülern, unter Anwendung von anderen tertiären aromatischen Arsinen, erhalten worden.

Vorgenannte Verbindungen erhielten z. B. A. Michaelis und Eisenlohr[1] mit dem m-Tritolylarsin.

Dianisylmethylarsinoxyd.

$$(C_6H_4OCH_3)_2\,As\begin{matrix}-CH_3\\ O\end{matrix}$$

Die Darstellung eines analogen Körpers gelang A. Michaelis und von Gimborn mit dem Triphenylarsin, sowie A. Michaelis und Eisenlohr mit dem m-Tritolylarsin. Es ist durch diese interessanten Untersuchungen festgestellt, dass der Alkylrest grössere Affinität zum Arsen hat, als der aromatische Rest. Auch die entsprechenden Phosphorverbindungen vermögen diese Diverbindung zu bilden: so haben A. Michaelis und von Soden[2] aus Triphenylmethylphosphoniumhydroxyd ebenfalls ein Diphenylmethylphosphinoxyd erhalten.

Das Trianisylmethylarsoniumhydroxyd wurde zur Darstellung dieser Verbindung in wässeriger Lösung mit konzentrierter Kalilauge versetzt und hierauf die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei wurde ein Molekül Anisol vom Trianisylmethylarsoniumhydroxyd

[1] Inaug.-Dissert. Rostock 1893.
[2] Ann. Chem. 229, 315.

abgespalten. Das Anisol schwamm in öligen Tropfen auf der Oberfläche und war deutlich am Geruch erkennbar. Durch diese Abspaltung entsteht das Dianisylmethylarsinoxyd nach folgender Gleichung:

$$As\begin{cases} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} = As\begin{cases} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ CH_3 \\ O \end{cases} + C_6H_5OCH_3.$$

Beim gänzlichen Eindampfen hinterblieb das Dianisylmethylarsoniumoxyd in kleinen Krystallen neben der Kalilauge. Um diese zu entfernen, leitete ich in die wässerige Lösung Kohlensäure ein, wodurch die Kalilauge in kohlensaures Kali übergeführt wurde. Hierauf dampfte ich die Lösung ein, kochte den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtrierte ab. Das Filtrat wurde wieder eingedampft, und es hinterblieb ein gelber, harziger Körper, welchen ich mit Chloroform aufnahm. Diese Lösung verdampfte ich im Vakuum und erhielt so das Dianisylmethylarsinoxyd in kleinen, weissen Nadeln neben einer gelben Schmiere.

Wegen allzu geringer Ausbeute konnte ich auf eine nähere Untersuchung der Verbindung nicht eingehen.

Monoanisylarsinchlorür.

$$C_6H_4\begin{matrix} OCH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix}$$

Nach der von A. Michaelis und L. Weitz[1] gegebenen Vorschrift stellte ich das Chlorür dar, indem ich p-Trianisylarsin mit Arsentrichlorid im grossen Ueberschuss 24 Stunden im Druckrohr auf 200° erhitzte. Schon beim Zusammenbringen des Trianisylarsins mit Arsentrichlorid löste sich dasselbe unter schmutzigbrauner Verfärbung.

[1] Ber. XX. 53.

Nach der Erhitzung wurde im Rohr ein Druck nicht wahrgenommen. Den Inhalt unterwarf ich einer fraktionierten Destillation im Vakuum. Zuerst destillierte das überschüssige Arsentrichlorid, das Chlorür erhielt ich bei 10—12 mm Druck und einer Temperatur von 145—150°. Das so gewonnene Monoanisylarsinchlorür war eine farblose, starklichtbrechende Flüssigkeit von hohem specifischem Gewichte. Auf die Haut gebracht, ätzte es stark.

Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}\right\rangle As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 \\ AsCl_2 \end{matrix}.$$

Analyse:

0,1734 g angewendete Substanz lieferten:

$AgCl = 0{,}1950$ g.

Gefunden:	Berechnet;
$Cl = 27{,}79\ \%$.	$Cl = 28{,}06\ \%$.

Monoanisylarsintetrachlorid.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 \\ AsCl_4 \end{matrix}.$$

Diese Verbindung stellte ich aus dem Chlorür durch Einleiten von Chlor in dasselbe, unter guter Kühlung mit Eiswasser, dar. Nachdem die Einwirkung ungefähr 5 Stunden gedauert hatte, wobei fortwährend gut umgeschüttelt werden musste, erhielt ich das Tetrachlorid als einen rothgelben, dickflüssigen Körper.

Monoanisylarsinsäure.

$$C_6H_4{<}\begin{matrix} OCH_3 \\ AsO(OH)_2 \end{matrix}.$$

Die Säure, welche A. Michaelis und Weitz[1] gleichfalls dargestellt haben, kann gemäss ihrer Angabe durch

Eintragen des Tetrachlorides in Wasser erhalten werden, wobei dieses unter starker Wärmeentwickelung in Lösung geht; nach dem Erkalten scheidet sich dann die Säure krystallinisch ab.

Indessen stellte ich dieselbe nach einem von A. Michaelis und Loesner[2] angegebenen Verfahren direkt aus dem Monoanisylarsinchlorür dar, indem ich dieses in Wasser eintrug und nun energisch Chlorgas einleitete, bis die Lösung absolut klar geworden war.

Zuerst setzte sich das Chlorür beim Eintragen in Wasser zu Boden, nach kurzer Zeit jedoch nahm die Flüssigkeit bei geringer Erwärmung und Einwirkung eines starken Chlorstromes eine trübe, weissliche Färbung an, welche bei Fortsetzung der Operation ganz verschwand. Die Lösung wurde nun filtriert; aus dem Filtrate krystallisierte die Säure in schönen weissen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser wurde sie rein erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 176°, während L. Weitz denselben bei 160° angiebt. Ausser in Wasser war die Säure leicht in Alkohol löslich, in Äther dagegen unlöslich.

Die Monoanisylarsinsäure entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_3\\AsCl_2\end{matrix} + 3H_2O + 2Cl - C_6H_4{<}\begin{matrix}OCH_3\\AsO(OH)_2\end{matrix} + 4HCl.$$

Analyse:

0,1650 g angewendete Substanz lieferten

CO_2 = 0,2180 g

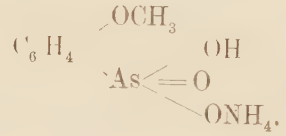
H_2O = 0,0597 g.

[1] Ber. XX. 53.

[2] Jnaug.-Dissert. Rostock 1893.

Gefunden:	Berechnet:
C = 36,00 %	C = 36,21 %
H = 4,02 %.	H = 3,88 %.

Monoanisylarsinsaures Ammonium.



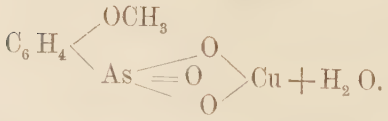
Das Ammoniumsalz wurde erhalten, indem die Monoanisylarsinsäure mit wässeriger Ammoniaklösung behandelt wurde. Die Auflösung der Säure wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich nach dem Erkalten das Salz krystallinisch abschied.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab:

0.1934 g angewendete Substanz lieferten bei 17° und 760 mm Barometerstand N = 9,4 ccm.

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,64 %.	N = 5,62 %.

Monoanisylarsinsaures Kupfer.



Das Kupfersalz fiel aus einer mit Natronlauge genau neutralisierten Lösung der Monoanisylarsinsäure auf Zusatz von schwefelsaurer Kupferlösung als blauer Niederschlag, der nach dem Trocknen hellgrün war. In Wasser war das Kupfersalz kaum löslich.

Eine Kupferbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

0,3028 g angewendete Substanz lieferten:

$$CuO = 0{,}0810\,g.$$

Gefunden:	Berechnet:
Cu = 21,33 %	Cu = 21,50 %

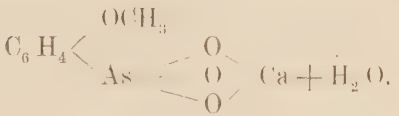
Krystallwasser-Bestimmung:

0,1256 g des Salzes verloren bei 105° 0,0068 g H_2O,

Für 1 Mol. Wasser

Gefunden:	Berechnet:
5,41 %	5,78 %

Monoanisylarsinsaures Calcium.



Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Monoanisylarsinsäure mit Chlorcalcium in wässeriger Lösung, so bleibt die Lösung klar, erwärmt man indessen, so scheidet sich das Calciumsalz in schönen, glänzenden Blättchen aus. In Wasser ist das Salz unlöslich.

Ca-Bestimmung:

0,1920 g angewendete getrocknete Substanz lieferten:

$$CaO = 0{,}0408\,g.$$

Gefunden:	Berechnet:
Ca = 15,12 %	Ca = 14,81 %

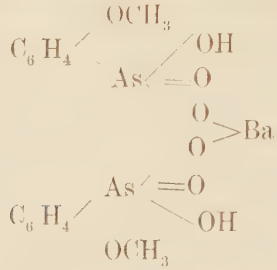
Krystallwasser-Bestimmung:

0,2037 g des Salzes verloren bei 105° 0,0121 g H_2O.

Für 1 Mol. Wasser

Gefunden:	Berechnet:
5,94 %	6,25 %

Saures monoanisylarsinsaures Barium.



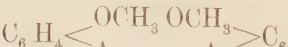
Auf Zusatz von Chlorbariumlösung zur wässerigen Lösung der Säure, welche mit Ammoniak neutralisiert war, erfolgte auch beim Kochen kein Niederschlag. Zur Darstellung des Salzes versetzte ich eine Lösung der Säure mit Barytwasser im Überschuss und leitete während des Eindampfens Kohlensäure ein, um überschüssiges Barythydrat als kohlensaures Barium auszuscheiden. Nachdem die Lösung hiervon abfiltriert war, dampfte ich dieselbe weiter ein. Aus der konzentrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Salz in schönen nadelförmigen Krystallen ab, die in Wasser löslich waren.

Eine Barium-Bestimmung ergab folgendes Resultat:
0,4302 g angewendete Substanz lieferten:

$$Ba\,SO_4 = 0{,}1642\text{ g}.$$

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 22,44 %	Ba = 22,80 %

Dianisylarsinobenzol.



Die Arsinoverbindung kann sowohl aus dem Monoanisylarsinoxyde welches A. Michaelis und Weitz[1] dargestellt haben, oder aus der Monoanisyl-

[1] Ber. XX, 53.

arsinsäure erhalten werden durch Erhitzen mit phosphoriger Säure in wässeriger Lösung.

Ich bekam die Arsinoverbindung, indem ich die Säure mit der etwa zehnfachen Menge phosphoriger Säure, die in 10 ccm Wasser gelöst war, im Druckrohr einschloss und 24 Stunden erhitzte. Es hatte sich dann ein gelber, amorpher Körper ausgeschieden; derselbe wurde von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt und im Vakuum getrocknet. Rein konnte das Dianisylarsinobenzol nur schwer erhalten werden, da es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist; den Körper aus den höheren Homologen des Benzols, in welchen er sich löst, umzukrystallisieren, gelingt nicht, er hinterbleibt als gelbe Schmiere. Ich suchte die Verbindung durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Wasser möglichst rein zu erhalten. Das Dianisylarsinobenzol war ein hellgelber Körper, jedoch wurde derselbe bei längerem oder höherem Erhitzen dunkler gefärbt.

Bei 200° schmilzt der Körper unter Zersetzung.

Die Umsetzung ersieht man aus folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4{<}^{OCH_3}_{As\,O\,(OH)_2} + 4\,H_3PO_3 =$$

$$C_6H_4{<}^{OCH_3\;OCH_3}_{As=As} \quad C_6H_4 + 2\,H_2O + 4\,H_3PO_4.$$

Analyse:

0,2310 g angewendete Substanz ergaben:

$CO_2 = 0{,}3839$ g,

$H_2O = 0{,}0772$ g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 45,30 %	C = 46,12 %
H = 3,33 %.	H = 3,45 %.

Monoanisylarsinbromür.

$$C_6H_4{<}^{OCH_3}_{As\,Br_2}.$$

Das Anisylbromarsin konnte erhalten werden durch

Eintragen der berechneten Brommengen in Chloroform, in welchem die Arsinoverbindung suspendiert war. Es muss bei Darstellung der Verbindung beobachtet werden, dass weder Brom im Überschuss, noch das angewendete Chloroform wasserhaltig ist, da sonst leicht die Monoanisylarsinsäure zurückgewonnen wird. Beim Zusatz des Bromes trat allmählich vollständige Lösung und Entfärbung der Arsinoverbindung ein. Das Chloroform verdampfte ich im Vakuum. Im Rückstand konnte man an den Wandungen der Schale kleine Krystalle bemerken, sonst aber hinterblieb die Verbindung als harziger gelber Körper, welcher auf Zusatz von etwas Brom und Wasser die Säure wiedergab.

p-Triphenetylarsin.

$$\begin{matrix} C_6H_4OC_2H_5 \\ C_6H_4OC_2H_5 \rightarrow As. \\ C_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$$

Das p-Triphenetylarsin erhielt ich auf ähnliche Weise, wie das p-Trianisylarsin, nämlich aus p-Bromphenetol und Arsentrichlorid bei Gegenwart von metallischem Natrium.

Darstellung von p-Bromphenetol: 200 g Phenetol wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Auf diese Lösung wurde Wasser geschichtet und alsdann die berechnete Brommenge zugegeben, was unter guter Kühlung und beständigem Schütteln geschah. Ich fraktionierte nun das p-Bromphenetol ab, welches bei 230°—234° überging. Es war eine klare, ölartige Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Triphenetylarsins wurden 50 g p-Bromphenetol mit 30 g Arsentrichlorid gemischt und dieser Mischung das vierfache Volumen wasserfreien Äthers zugegeben; ferner wurden 20 g in Scheiben geschnittenes metallisches Natrium zugefügt, sowie wenig Essigester.

etwa 1—1,5 g, um die Reaktion einzuleiten. Dieselbe ohne Essigester hervorzurufen, gelang trotz verschiedener Versuche ebensowenig, wie bei der Darstellung des Trianisylarsins. Indessen empfiehlt es sich, auch hier, vor Zugabe des Essigesters, das Gemisch im Wasserbade am Rückflusskühler zu kochen.

Die Reaktion liess ich langsam und möglichst regelmässig verlaufen, was durch häufigeres Abkühlen leicht zu regulieren war. Da die Einwirkung des Natriums länger als beim Trianisylarsin dauerte, so trennte ich erst nach zwei Tagen die ätherische Flüssigkeit vom Rückstande. Es war dann vollständige Umsetzung eingetreten; die über dem braunen Rückstande stehende ätherische Flüssigkeit hatte eine gelbe Farbe angenommen. Dieselbe filtrierte ich ab und wusch den Rückstand wiederholt mit Äther nach. Das meiste Triphenetylarsin war bereits bei der Reaktion vermöge seiner Eigenschaft, sich leicht in Äther zu lösen, in Lösung übergegangen. Vom gelben Filtrat destillierte ich nun den Äther ab, es hinterblieb nach dem Erkalten eine braungelbe Krystallmasse, welche mit dunkler Schmiere verunreinigt war. Letztere konnte ich mit absolutem Alkohol vom Triphenetylarsin trennen. Nach öfterem Auswaschen erhielt ich das Triphenetylarsin als weissen Körper ziemlich rein.

Den Rückstand trennte ich durch Sieben vom etwa unzersetzt gebliebenen Natrium und trug das abgesiebte Pulver in kleinen Portionen in Wasser zur Entfernung des Chlor- und Bromnatriums ein. Nach dem Absaugen wusch ich wiederholt mit Wasser nach, bis keine Halogenreaktion mehr nachgewiesen werden konnte. Dann kochte ich den Rückstand mit mässig verdünntem Alkohol wiederholt aus.

Beim Einengen der Lösung erhielt ich noch etwas Triphenetylarsin, welches durch Waschen mit absolutem Alkohol ebenfalls gereinigt wurde.

Das p-Triphenetylarsin konnte aus verdünntem Alkohol oder aus Äther leicht umkrystallisiert werden; aus letzterem krystallisierte es in kleinen durchsichtigen Pyramiden, welche dem quadratischen System angehören. Die Krystalle waren jedoch zu flach, um eine Messung zuzulassen. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte der Körper in langen weissen Nadeln.

Mit Wasser erhitzt, schmilzt das Triphenetylarsin und scheidet sich in öligen Tropfen an der Oberfläche aus, welche nach dem Erkalten fest werden. In Chloroform ist es unlöslich, in Äther und verdünntem Alkohol löst es sich beim Erwärmen, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

L. Weitz[1] giebt denselben bei 87°—88° an.

Der Körper entsteht nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4OC_2H_5Br + AsCl_3 + 6\,Na = As{<}\begin{matrix}C_6H_4OC_2H_5\\C_6H_4OC_2H_5\\C_6H_4OC_2H_5\end{matrix} + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Analyse:

0,1834 g angewendete Substanz ergaben:

CO_2 = 0,4405 g

H_2O = 0,1057 g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 65,48 %	C = 65,75 %
H = 6,40 %.	H = 6,16 %.

Eine Arsenbestimmung lieferte bei 0,2115 g angewendeter Substanz

$Mg_2As_2O_7$ = 0,0730 g.

Gefunden:	Berechnet:
As = 16,69 %.	As = 17,18 %.

[1] Ber. XX, 64.

Triphenetylarsindichlorid.

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3\ As{<}^{Cl}_{Cl}$$

Das Dichlorid erhielt ich durch direkte Einwirkung von Chlor auf das Triphenetylarsin. Die Reaktion begann ohne Anwendung von Wärme schon nach kurzer Zeit. Zuerst färbte sich das Triphenetylarsin gelb und floss dann unter starker Wärmeentwickelung zusammen. Analog dem Trianisylarsindichlorid stellte es eine harte Masse dar. Dass thatsächlich 2 Atome Chlor addiert waren, stellte ich durch die Gewichtszunahme fest.

Das Triphenetylarsindichlorid löste sich leicht in Chloroform und Alkohol, konnte indessen nicht krystallinisch beim Verdampfen der Lösung im Vakuum erhalten werden: es hinterblieb eine dunkle, harzige Masse.

Triphenetylarsindibromid.

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3\ As{<}^{Br}_{Br}$$

Diese Verbindung stellte ich durch Einwirkung von Bromdämpfen auf das Triphenetylarsin dar. Es fand auch hier eine Addition unter lebhafter Erwärmung statt, indessen gelang es nicht, das Dibromid, welches ganz die physikalischen Eigenschaften des Dichlorides zeigte, krystallinisch zu erhalten.

Triphenetylarsinoxyd.

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3\ As=O.$$

Das Oxyd versuchte ich, durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Dichlorides mit Kalilauge zu erhalten. Sobald die Kalilauge im Überschuss war, verschwand die gelbliche Farbe des Triphenetylarsinchlorides. Nachdem noch kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt war, trug ich das Gemisch in Wasser ein, jedoch gelang es nicht, das Oxyd krystallinisch, wie beim Trianisylarsin,

zu erhalten. Es hatte sich ein gelber, syrupöser Körper am Boden abgeschieden, der leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther sich löste.

Wiederholte Versuche, den Körper umzukrystallisieren, ergaben kein Resultat.

Arsoniumverbindungen des Triphenetylarsines zu erhalten, gelang nicht. Ich stellte sowohl mit Jodmethyl als Jodäthyl verschiedentlich Versuche an, indessen erwies sich das Triphenetylarsin durchaus nicht reaktionsfähig. Es ist dieses Verhalten wohl auf die vorhandenen vielen negativen Gruppen des Triphenetylarsins zurückzuführen.

Monophenetylarsinchlorür.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ AsCl_2 \end{matrix}.$$

Das Monophenetylarsinchlorür wurde, ähnlich wie die Anisylverbindung erhalten, indem ich p-Triphenetylarsin mit überschüssigem Arsentrichlorid im Druckrohr 24 Stunden auf 220° erhitzte. Das Triphenetylarsin löste sich im Arsentrichlorid sofort klar mit rötlicher Farbe auf.

Nach dem Erhitzen war der Inhalt des Druckrohrs dunkelbraun gefärbt. Ich unterwarf denselben einer fraktionierten Destillation im Vakuum und trennte so das überschüssige Arsentrichlorid vom Phenetylarsinchlorür. Das Arsentrichlorid ging bei einem Druck von 25 mm und bei einer Temperatur von 60° über, hingegen erhielt ich das Destillat des Chlorüres bei einem Druck von 28 mm und einer Temperatur von 198°.

Das Monophenetylarsinchlorür war eine klare, stark lichtbrechende schwere Flüssigkeit, welche, in eine Kältemischung gebracht, erstarrte.

Das Monophenetylarsinchlorür entsteht nach der Gleichung:

$$(C_6H_4OC_2H_5)_3\,As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{AsCl_2}.$$

Analyse:

0,1546 g angewendete Substanz ergaben:

$AgCl = 0{,}1640$ g.

Gefunden:	Berechnet:
$Cl = 26{,}30\,\%$.	$Cl = 26{,}59\,\%$.

Monophenetylarsintetrachlorid.

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{AsCl_4}.$$

Das Monophenetylarsintetrachlorid wurde durch Einleiten eines starken Chlorstromes in das Chlorür erhalten; dasselbe wurde bei der Operation gut gerührt. Zuerst nahm das Chlorür eine rote Farbe an, welche bei längerem Einwirken intensiv braunrot wurde. Das Tetrachlorid erstarrte, nachdem ungefähr eine Stunde Chlor zugeleitet war, beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen krystallinischen, roten Masse.

In Wasser war das Tetrachlorid unter Wärmeentwickelung löslich, bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigte es sich unter Chlorabgabe.

Monophenetylarsinoxyd.

$$C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{As=O}.$$

Das Oxyd stellte ich dar, indem ich das Monophenetylarsinchlorür in Wasser suspendierte, dieses Gemisch auf dem Dampfbade erwärmte und so lange kohlensaures Natron in Lösung zufügte, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr bemerkt wurde.

Zuerst ging das am Boden lagernde Chlorür an die Oberfläche und nahm dann eine weissliche Färbung an.

Beim Erkalten resultierte eine weisse fadenziehende Masse, welche später fest wurde, so dass sie zerrieben werden konnte. Durch Auskochen mit Wasser, worin es unlöslich, suchte ich das Oxyd möglichst rein zu erhalten; in Alkohol löste es sich leicht, hinterblieb aber als schmieriger Rückstand, der nicht fest wurde.

Der Schmelzpunkt liegt bei 105°.

Analyse:

0,1636 g angewendete Substanz lieferten

$CO_2 = 0{,}2690$ g

$H_2O = 0{,}0636$ g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 44,84 %	C = 45,28 %
H = 4,31 %.	H = 4,24 %.

Monophenetylarsinsäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ AsO(OH)_2 \end{matrix}.$$

Die Säure stellte ich aus dem Monophenetylarsinchlorür direkt dar.

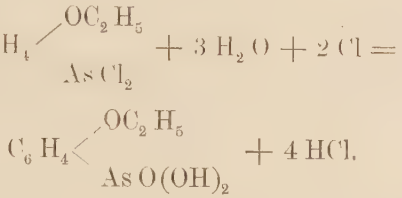
Das Chlorür wurde mit Wasser versetzt und in das Gemisch ein starker Chlorstrom eingeleitet, wobei auf einer Asbestplatte schwach erwärmt wurde. Das Monophenetylarsinchlorür nahm beim Versetzen mit Wasser eine milchartige Färbung an.

Nachdem ungefähr eine halbe Stunde Chlor eingeleitet war, trübte sich auch das darüberstehende Wasser; bei weiterem Einleiten wurde die Lösung nach kurzer Zeit klar.

Dieselbe wurde filtriert; beim Erkalten schied sich die Monophenetylarsinsäure in reinen Krystallen am Boden aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Säure rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 209°—210°.

Die Säure ist ausser in Wasser in Alkohol, nicht in Äther löslich; sie schmilzt unter Zersetzung.

Die Monophenetylarsinsäure entsteht nach der Gleichung:



Analyse:

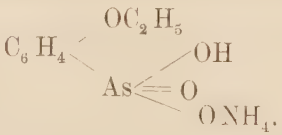
0,2015 g angewendete Substanz lieferten:

$CO_2 = 0{,}2864$ g

$H_2O = 0{,}0842$ g.

Gefunden.	Berechnet:
C = 38,71 %	C = 39,02 %
H = 4,64 %.	H = 4,47 %.

Monophenetylarsinsaures Ammonium.



Löst man die Monophenetylarsinsäure in Ammoniak und dampft die Lösung ab, so hinterbleibt das Ammoniumsalz in kleinen glänzenden, schuppenartigen Krystallen, welche leicht durch einmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden können.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1526 g angewendete Substanz lieferten bei 18° Temperatur und 759 mm Barometerstand

N = 7,3 ccm.

Gefunden.	Berechnet:
N 5,51 %.	N 5,4 %.

Monophenetylarsinsaures Silber.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ AsO(OAg)_2 \end{matrix}$$

Neutralisiert man die wässerige Lösung der Monophenetylarsinsäure genau mit Ammoniak und giebt salpetersaure Silberlösung zu, so fällt das Silbersalz als weisser, amorpher Niederschlag aus, welcher, getrocknet, ein graues Pulver darstellt. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und Säuren.

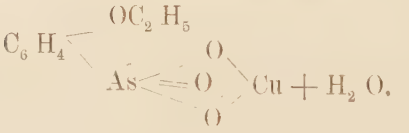
Analyse:

0,2562 g angewendete Substanz lieferten:

AgCl = 0,1588 g.

Gefunden:	Berechnet:
Ag 46,79 %.	Ag 46,98 %.

Monophenetylarsinsaures Kupfer.



$$C_6H_4(OC_2H_5)AsO_2Cu + H_2O.$$

Aus einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung der Monophenetylarsinsäure erhielt ich auf Zusatz von schwefelsaurer Kupferlösung das Kupfersalz als blaugrünen Niederschlag; welcher, getrocknet, von hellgrüner Farbe war. In Wasser war das Salz unlöslich.

Bei einer Kupferbestimmung ergaben 0,2062 g angewendete getrocknete Substanz

CuO = 0,0522 g.

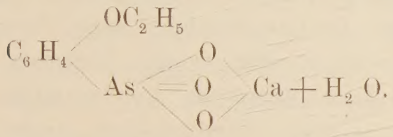
Gefunden:	Berechnet:
Cu = 20,20 %.	Cu = 20,52 %.

Krystallwasser-Bestimmung:

0,3256 g des Salzes verloren bei 105° 0,0172 g H_2O. Für 1 Mol. Wasser

gefunden:	berechnet:
5,27 %.	5,53 %.

Monophenetylarsinsaures Calcium.



Das Calciumsalz verhielt sich analog dem monoanisylarsinsauren Calcium. Versetzte man eine ammoniakalische Lösung der Monophenetylarsinsäure mit Chlorcalcium, so fiel kein Niederschlag aus, kochte man aber die Lösung, so schied sich das Salz in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen aus. In Wasser ist das Salz ebenfalls unlöslich.

Eine Calciumbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0, 3206 g angewendete Substanz des Salzes, welches getrocknet war, ergaben:

$$Ca\,O = 0{,}0664\,g.$$

Gefunden:	Berechnet:
Ca = 14,74 %.	Ca = 14,08 %.

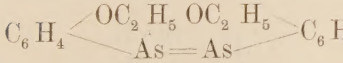
Krystallwasser-Bestimmung:

0,1326 g Substanz verloren bei 105° 0,0076 g H_2O.

Für 1 Mol. Wasser

gefunden:	berechnet:
5,73 %.	5,96 %.

Diphenetylarsinobenzol.



Diese Verbindung stellte ich aus dem Monophenetylarsinoxyd dar. Dasselbe schloss ich mit der ungefähr fünffachen Menge phosphoriger Säure im Druckrohr ein. Die Säure löste ich in 8—10 ccm Wasser. Nachdem

16 Stunden im Wasserbade erhitzt war, hatte sich ein gelber, amorpher Körper abgeschieden. Bei der Darstellung dieser Arsinoverbindung muss beachtet werden, dass dieselbe schon nach wenig längerem Erhitzen in eine harzige Masse übergeht, welche nicht trocken und rein erhalten werden kann. Erst nach wiederholten Versuchen gelang es mir, diesen Körper zu erhalten; Versuche mit der Säure lieferten viel leichter noch das harzige Produkt. An der Luft zieht der Körper begierig Feuchtigkeit an und ballt sich zusammen. Der Schmelzpunkt liegt bei 99 °.

Das Diphenetylarsinobenzol entsteht nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\As=O\end{matrix} + 2\,H_3PO_3 =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\As\end{matrix}\!=\!\begin{matrix}OC_2H_5\\As\end{matrix}\!>\!C_6H_4 + 2\,H_3PO_4.$$

Um den Körper zur Analyse geeignet zu erhalten, stellte ich denselben aus möglichst reinem Oxyd dar und wusch ihn mit heissem Wasser aus, sodann liess ich ihn mehrere Tage im Vakuum trocknen.

0,2134 g angewendete Substanz lieferten:

CO_2 = 0,3790 g,
H_2O = 0,0862 g.

Gefunden:	Berechnet:
C = 48,39 %	C = 48,97 %
H = 4,48 %.	H = 4,59 %.

Monophenetylarsinbromür.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\AsBr_2.\end{matrix}$$

Diese Bromverbindung suchte ich darzustellen, indem ich die berechnete Brommenge zu der in Chloroform suspendierten Arsinoverbindung zufügte. Diese begann

sich zu lösen und wurde farblos. Das Chloroform dampfte ich im Vakuum ab, indessen zeigten sich keine Krystallisationsanfänge, vielmehr hinterblieb das Phenetylbromarsin als ein gelber harziger Körper, aus welchem durch weiteren Bromzusatz bei Gegenwart von Wasser die Säure zurückgewonnen wurde.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir Pflicht und Bedürfnis auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das stets bewiesene Interesse und die freundliche Unterstützung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.